

УДК 543.5

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ

*В.Т.Суриков, А.А.Пупышев**
Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91
surikov@ihim.uran.ru

**Уральский государственный технический университет – УПИ
620002, Екатеринбург, Мира, 19*

Поступила в редакцию 11 октября 2002 г.

По литературным данным рассмотрены особенности, возможности, состояние и перспективы масс-спектрометрии отрицательных ионов в аргоновой индуктивно связанной плазме.

Суриков Владимир Трофимович – старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: методы элементного и изотопного анализа различных веществ и материалов, аналитическое приборостроение.

Автор 90 публикаций и 4 изобретений.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры “Физико-химические методы анализа” Уральского государственного технического университета – УПИ.

Область научных интересов: методы атомной спектрометрии, исследование термохимических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.

Автор более 260 печатных работ.

Достоинством индуктивно связанной аргоновой плазмы является эффективная генерация положительных однозарядных ионов большинства химических элементов, кроме фтора и инертных газов, потенциал ионизации которых выше, чем у аргона (15.6 эВ). Поэтому известные масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой работают, как правило, в режиме регистрации положительных ионов.

Исключением из них оказались коммерческие приборы ELAN первых трех поколений (моделей 250, 500 и 5000) производства Sciex/Perkin-Elmer и экспериментальный самодельный прибор университета штата Индиана (США). В этих квадрупольных спектрометрах, наряду с обычной системой регистрации положительных ионов, была предусмотрена дополнительная возможность регистрации отрицательных ионов, реализуемая путем изменения полярности и величины потенциалов линз ионной оптики, отклоняющей системы и детектора с последующей оптимизацией параметров, определяющих эффективность измерений. Таким способом создатели приборов надеялись улучшить пределы обнаружения элементов, отличающихся низкой степенью ионизации, но высоким сродством к электрону. При этом они опирались на обнадеживающие расчетные оценки по уравнению Саха и предположение о возможном устранении ряда мешающих спектральных наложений.

Исследования на ELAN 250

Краткое сообщение о первых масс-спектрах отрицательных ионов, полученных на прототипе ELAN 250 в диапазоне 15+55 а.е.м., было сделано в 1983 г. [1]. В этих спектрах авторы обратили внимание только на слабые сигналы ионов $^{19}\text{F}^-$ и $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^-$, перспективных, по их мнению, для определения фтора и серы, и высказали мнение о возможном увеличении интенсивности спектров отрицательных ионов определяемых элементов в случае понижения температуры плазмы. Другие 8 зарегистрированных спектральных пика оставлены в статье без расшифровки. Обращает внимание, по нашему мнению, видимое отсутствие в спектрах сигнала однозарядного иона главного изотопа аргона (40 а.е.м.) [1].

Немного позже возник вопрос о происхождении отрицательных ионов плазмы (время и место) и была поддержана точка зрения о целесообразности охлаждения плазмы для более эффективной регистрации отрицательных ионов [2].

В 1987-88 гг. появились результаты более подробного исследования обсуждаемой темы, выполненного с помощью ELAN 250 в диапазоне 15+210 а.е.м. Главные интерактивные параметры измерений, включая потенциалы для ионной оптики и смещения на стержнях квадруполя, приведены в таблице (первая строка), причем в линзе Эйнцеля все цилиндры имели одинаковый потенциал. Авторы зарегистрировали и расшифровали спектры холостого (1 % HNO_3) и содержащего 22 определяемых элемента (от F до Bi с концентрацией до 10 мг/л) растворов [3, 4].

Спектр холостого раствора содержал следующие ионы: $^{16}\text{O}^-$, $^{16}\text{OH}^-$, $^{18}\text{O}^-$, $^{18}\text{OH}^-$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^-$, $^{16}\text{O}_2^-$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^-$, $^{35}\text{Cl}^-$ и $^{37}\text{Cl}^-$. Последние два иона оказались результатом случайного загрязнения. Еще два иона с отношением массы к заряду (m/z), равным 88 и 104, остались неидентифицированными. Ионы с $m/z = 40$ ($^{40}\text{Ar}^-$), 56 ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^-$) и 80 ($^{40}\text{Ar}_2^-$) в спектре отсутствовали. Отмечен высокий уровень собственного инструментального фона ($\sim 10^3$ имп/с), обусловленный значительной концентрацией электронов в плазме разряда.

Спектры изучаемых элементов (M) состояли из однозарядных отрицательных простых и сложных ионов типа M^- (F, Cl, Br, Se, I, Te, Pt, Bi), MO^- (S, Mn, Te, Sb, Pt, Bi), MO_2^- (P, S, Mn, As, Ru, Sb, Re, Ir), MO_3^- (P, S, V, Cr, Mn, Ru, Re), MO_4^- (Cr, Mn, W, Re), HMO_4^- (P, S, Cr, W). Полиатомных аргонсодержащих ионов (аргидов) в этом списке не оказалось. Количество и сложность типов кислородсодержащих полиатомных ионов возросли, а их доля в спектре стала существенно более высокой, чем в

обычных спектрах положительных ионов. Следовательно, эти полиатомные отрицательные ионы при анализе многоэлементных растворов могут усложнять спектры и быть причиной соответствующих наложений. Интересным фактом явилось отсутствие зарегистрированных отрицательных ионов любого типа у кремния и кальция.

Исследование [3, 4] показало, что интенсивность спектра отрицательных ионов хлора увеличивалась по мере роста мощности (температуры) плазмы и расхода транспортирующего аргона, достигая максимума при 1,4 кВт и 1,1 л/мин. Сравнение условий получения максимальной интенсивности спектра хлора в режимах регистрации отрицательных или положительных ионов при одинаковой мощности плазмы выявило, что расход транспортирующего аргона в первом случае на $\sim 20\%$ ниже, следовательно, меньше и охлаждение плазмы. Таким образом, вопреки мнению авторов [1, 2], концентрация отрицательных ионов хлора в "горячей" плазме была выше, чем в "холодной".

Сравнение пределов обнаружения элементов с высокими энергиями ионизации (F, Cl, Br, I, S, P, Se) полученных с отрицательными или положительными ионами показало, что некоторое превосходство в первом случае имели только хлор (1 мкг/л) и фтор (110 мкг/л). Оценке предела обнаружения фтора в обоих случаях мешали наложения $^{19}\text{F}^-(^{18}\text{OH}^-)$ и $^{19}\text{F}^-(\text{H}_3^{16}\text{O}^+)$, но влияние последнего было значительнее. Результат для хлора противоречит расчетным данным по уравнению Саха, предсказывающим превышение концентрации положительных ионов в плазме над отрицательными на четыре порядка.

Изучение ионов методом останавливающего потенциала показало, что энергия и энергетическое распределение отрицательных ионов не зависят от массы и близки к 1 эВ, что намного меньше, чем у положительных ионов. Это позволило авторам выдвинуть предположение о разном механизме происхождения отрицательных и положительных ионов плазмы. Авторы пришли к заключению, что отрицательные ионы возникают в плазме не сразу, а после захвата электронов нейтральными атомами или в результате их реакций с атомами или ионами кислорода после расширения отобранной плазменной струи в точке ионного тракта с потенциалом, равным ~ 1 эВ.

В другой работе того же периода по обсуждаемой теме приведена информация об особенностях спектров деионизированной воды и растворов соляной кислоты, бромиды натрия и хлорида цезия, исследованных с помощью ELAN 250 [5]. Определяющие параметры режима регистрации

указаны в таблице (вторая строка). Потенциал линзы Эйнцеля здесь соответствует первому и третьему цилиндрам. Потенциал смещения стержней квадруполя выбирали в зависимости от полярности регистрируемых ионов.

Полученные спектры воды и раствора бромистого натрия (0,11 г/л) в 3 М HCl отличались от уже известных дополнительным наличием положительных ионов $^{23}\text{Na}^+$ и $^{40}\text{Ar}^+$, что противоречит данным предыдущих работ. Из-за низкого сродства к электрону натрия и аргона авторы сочли невозможным существование отрицательных ионов этих элементов в плазме. Они объяснили происхождение иона $^{40}\text{Ar}^+$ следствием высокой концентрации аргона в плазме, обеспечивающей его проникновение в квадруполь и воздействие на дефлектор и детектор (каналтрон), несмотря на присутствие тормозящих потенциалов. Аналогичное объяснение было использовано и для натрия. Найдена возможность значительного ослабления сигнала $^{23}\text{Na}^+$ увеличением потенциала смещения стержней квадруполя с 0 до 15 В. На интенсивности $^{16}\text{O}^-$ это не отражалось.

Наличие в спектрах иона $^{19}\text{F}^-$ авторы связывали с выделением фтора из тефлоновой трубки, подводящей растворы к распыляющей системе, и стенок распылительной камеры. Повышение содержания соляной кислоты в воде (0 + 3,5 М) ослабляло сигналы ионов $^{16}\text{O}^-$ и $^{19}\text{F}^-$ (и других ионов, показанных в спектре без идентификации: $m/z = 32$ и 46), но не влияло на интенсивность пиков $^{23}\text{Na}^+$ и $^{40}\text{Ar}^+$. Указанное ослабление было признано следствием процессов рекомбинации, происходящих на тефлоновых поверхностях или в промежутке между плазмой и квадруполем, вероятно, из-за увеличения концентрации атомов водорода в рассматриваемой системе. По нашему мнению, это все-таки вызвано процессами в плазме разряда. Приведенные в статье неудовлетворительные пределы обнаружения $^{16}\text{O}^-$ и $^{19}\text{F}^-$ (~п. 10 мг/л) обусловлены высоким уровнем холостого сигнала этих ионов. Высокий инструментальный шум режима регистрации отрицательных ионов, наблюдаемый во всем массовом диапазоне прибора, авторы посчитали следствием воздействия на детектор вторичных электронов, попадающих в ионный тракт прибора через проботборный конус.

В отличие от соляной кислоты увеличение концентрации хлорида цезия в воде (0 + 1,5 мг/л) вызывало экспоненциальный рост интенсивности сигнала $^{16}\text{O}^-$ и других отрицательных ионов. Напротив, увеличение концентрации бромида натрия в 3 М соляной кислоте (0 + 0,3 г/л) произ-

водило близкое к экспоненциальному падение интенсивности сигналов отрицательных ионов F^- , O^- , S^- (или O_2^-), ClO^- . При этом интенсивность Br^- увеличивалась с ростом концентрации соли; интенсивность Na^+ была почти неизменной (отсутствие концентрационной зависимости), а интенсивность Cl^- после крутого возрастания (до 0,05 г/л соли) плавно уменьшалась. По мнению авторов [5], наблюдаемые случаи усиления интенсивности отрицательных ионов при увеличении концентрации солей щелочных металлов связаны с возрастанием плотности электронов в области интерфейса. По нашему мнению, при высоких концентрациях матричных элементов с высокой энергией сродства к электрону возможно также наблюдение для отрицательных ионов и эффекта кулоновского расталкивания в интерфейсе, ионной оптике и квадруполе.

Последние сообщения об использовании ELAN 250 для регистрации отрицательных ионов в диапазоне 14 + 50 а.е.м. опубликованы в 1991–92 гг. [6, 7]. В них изложены сведения об оптимизации режима измерений и методические подробности применительно к определению хлора во взрывчатом веществе 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол. Содержание хлора в виде хлорида в этом веществе обычно не должно превышать 0,35 % мас.

Оптимизацию условий регистрации спектров отрицательных ионов выполняли, добиваясь максимальной интенсивности ионов O^- и Cl^- . Из многочисленных опубликованных оптимальных параметров режима регистрации выделим не показанные в вышеприведенных публикациях потенциалы детектора 5,1 В и дефлектора –0,6 В, а также уменьшенные апертуры интерфейса: 0,45 мм у проботборного конуса и 0,35 мм у второго конуса (скиммера). Другие важные параметры приведены в таблице (третья строка), где потенциалы линзы Эйнцеля соответствуют первому и второму цилиндрам.

Спектры холостого (2 % HNO_3) и стандартного (500 мг/л NH_4Cl в 2 % HNO_3) растворов содержали вместе с обычными ионами ($^{16}\text{O}^-$, $^{16}\text{OH}^-$, $^{18}\text{O}^-$, $^{18}\text{OH}^-$, $^{16}\text{O}_2^-$, $^{35}\text{Cl}^-$, $^{37}\text{Cl}^-$, $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^-$) и однозарядный ион ^{40}Ar , тоже отрицательной, по мнению авторов, полярности. Предел обнаружения хлора, определенный из фонового сигнала по 3s критерию, составил 0,75 мкг/л. Микроволновое автоклавное разложение не обеспечивало полного разложения образцов, поэтому использовали реактор кислородного сжигания производства Parr Instr. Co. Образцы (0,25 г) растворяли в смеси 50 г деионизованной воды и 5 мл азотной (1:1) кислоты с пос-

ледующим разбавлением до 100 мл 2% азотной кислотой. Правильность результатов анализа

подтверждена потенциометрическим титрованием тех же образцов.

Сравниваемые параметры регистрации отрицательных ионов: Э – потенциалы на цилиндрах линзы Эйнцеля, Б – на цилиндре и Т – на торцах линзы Бесселя, Ф – на линзе "фотон-стоп"; К – потенциалы смещения на стержнях квадруполя; М – мощность плазмы; ^{40}Ar – наличие указанного иона в спектрах

Э, В	Б, В	Т, В	Ф, В	К, В	М, Вт	^{40}Ar	Литература
2,0	0,0	7,2	1,2	2,0	1200	Нет	3, 4
19,7	-0,1	6,0	2,9	0÷16	1100	Есть	5
1,0/0,0	-1,0	11,1	2,4	4,5	1400	Есть	6, 7

Исследования на экспериментальном спектрометре

Информация о применении масс-спектрометра лабораторного изготовления университета штата Индиана [8] для регистрации отрицательных ионов индуктивно связанной плазмы опубликована в 1989 г. [9]. Главными отличиями этого спектрометра были вертикальная ориентация плазменной горелки и квадруполя, состав ионной оптики и применение многодиодного детектора. Апертура скиммера (1,1 мм) была немного большей, чем у пробоотборного конуса (1,0 мм). Переключение прибора на режим отрицательных ионов занимало около 10 мин. В этом режиме потенциал смещения квадруполя, равный разности между потенциалом плазмы (~15 В) и кинетической энергией ионов, приобретенной во время сверхзвукового расширения плазменной струи (0+8,5 эВ), имел положительную полярность. Для исключения эффекта памяти галогенов растворы вводили в распылительную систему с помощью проточно-инжекционной системы.

Спектр деионированной воды имел довольно высокий (~10³ имп/с) инструментальный фон и содержал неидентифицированные авторами ионы, в частности с $m/z = 13, 20, 40$ и 80. Наиболее интенсивными были ионы $^{16}\text{O}^-$ и $^{16}\text{OH}^-$. Ионы $\text{H}_2^{16}\text{O}^-$ и $\text{H}_3^{16}\text{O}^-$ (или $^{19}\text{F}^-$) имели слабую интенсивность. Авторы высказали предположение, что наблюдаемые ионы аргона (одно-, двух- и даже трехзарядные) на самом деле могут иметь положительный заряд. Несмотря на тормозящие потенциалы ионной оптики, эти ионы, благодаря своей очень высокой энергии, могут проскакивать в прибор и взаимодействовать с его внутренними поверхностями, выбивая вторичные электроны, регистрируемые детектором при соответствующих значениях m/z . Подтверждением этой гипотезы могут служить экспериментальные данные, показавшие возможность прохода положительных ионов через ионную оптику с одно-

именным зарядом линз [10]. Причиной высокого фона во всем диапазоне масс авторы считали проникновение электронов в детектор.

При исследовании растворов изучаемых элементов с концентрацией 10 мг/л не было зарегистрировано прибором отрицательных моноатомных ионов изотопов ^{11}B , ^{28}Si , ^{31}P , ^{34}S , ^{75}As , ^{78}Se и ^{130}Te . Превышение сигнала над фоном обеспечивали только галогены, пределы обнаружения изотопов которых составили (мкг/л): ^{19}F – 400 (30), ^{35}Cl – 80 (20), ^{79}Br – 10, ^{127}I – 70. Данные для фтора и хлора оказались хуже ожидаемых (в скобках) из-за загрязненности холостого раствора. Диапазон линейности концентрационных графиков составил не менее четырех порядков. Интенсивность спектра хлора практически не зависела от типа сопутствующего в растворе катиона (Na, K, Co, Cu, Sr, Ba). Анионная форма галогенов Cl, Br и I почти не влияла на результаты определения их содержания в растворах. Уровень содержания оксидов галогенов в спектрах не превышал несколько десятых долей процента. Спектр водного раствора смеси угольной, азотной, серной и фосфорной кислот с концентрацией анионов 10 мг/л отличался от спектра деионированной воды только наличием оксидных ионов фосфора $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^-$ и $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_3^-$. Интенсивность последнего иона была достаточной для обеспечения предела обнаружения фосфат-иона, равного 10 мкг/л.

В последующие годы результаты экспериментальных работ по регистрации отрицательных атомных ионов индуктивно связанной плазмы не публиковались. Краткая информация о вышеприведенных работах и некоторые обобщения были приведены в обзорах [11, 12].

В 1998 г. опубликованы выполненные методом термодинамического моделирования расчеты эффективности образования отрицательных атомных ионов некоторых элементов в температурном диапазоне аргоновой плазмы 6000-9000 К и варьировании молярного соотношения паров

воды к аргону от 0,0056 до 0,31 [13]. Было установлено, что степень конвертирования атомов определяемых элементов в отрицательные атомные ионы уменьшается в ряду $F > Cl > Br > I > S$ и возрастает по мере повышения температуры плазмы. Но эффективность образования положительных атомных ионов рассмотренных элементов с увеличением температуры прибавляется быстрее, и только для фтора при температурах $T < 7500$ К парциальное давление $p(F^-)$ должно превышать $p(F^+)$. Расчетное соотношение $p(Cl^-)/p(Cl^+)$ при $T = 7500$ К составляло около 1000, что достаточно близко к оценкам [4].

Выводы

Анализ рассмотренных литературных данных позволяет оценить состояние масс-спектрометрии отрицательных ионов индуктивно связанной аргонной плазмы следующим образом.

1. При регистрации спектра отрицательных ионов наблюдается высокий непрерывный инструментальный фон во всем диапазоне масс, имеющий, наиболее вероятно, электронное происхождение. До настоящего времени нет однозначного мнения о том, первичными или вторичными являются эти электроны. Экспериментальных средств защиты от этого фона пока не предложено.

2. Отмечено меньшее количество фоновых отрицательных ионов, по сравнению со спектром положительных ионов, преимущественно из-за отсутствия аргидов, ослабления или отсутствия ионов аргона.

3. Ионы аргона (^{40}Ar) появляются в спектрах ELAN 250 при отрицательной полярности цилиндра линзы Барреля. Пока не существует однозначного мнения о происхождении и знаке заряда иона ^{40}Ar .

4. Увеличение положительного потенциала смещения квадруполя ослабляет интенсивность положительных ионов, присутствующих в спектре отрицательных ионов.

5. В спектрах растворов металлов и металлоидов преобладают многоатомные кислородсодержащие ионы различной сложности.

6. Не все химические элементы образуют в плазме отрицательные ионы в обнаруживаемых концентрациях.

7. Сигнал с $m/z = 19 (H_3O^-)$ для отрицательного иона имеет значительно меньшую интенсивность, чем для положительного. Это является дополнительной причиной улучшения предела обнаружения фтора в форме отрицательного иона.

8. Не все зарегистрированные в масс-спектрах отрицательные ионы к настоящему времени

идентифицированы, а сведения о составе некоторых отрицательных ионов явно противоречивы.

9. Существенно расходятся мнения исследователей об оптимальной температуре плазмы, требуемой для эффективной генерации отрицательных атомных ионов.

10. Нет единства мнений об оптимальных условиях регистрации отрицательных ионов.

11. Достигнутые преимущества режима регистрации отрицательных ионов относятся только к галогенам с наиболее высоким сродством к электрону: фтору, хлору и, отчасти, бром.

Таким образом, обобщение литературных данных показывает явную необходимость дальнейших исследований масс-спектрометрии отрицательных ионов индуктивно связанной плазмы для получения новых знаний о всех процессах, происходящих в плазме, интерфейсе, квадруполе и т.д., важных не только для теории, но и для практики анализа. Масс-спектрометрическое определение фтора до сих пор остается большой аналитической проблемой даже при его высоких концентрациях в пробах. Предел обнаружения фтора, достигаемый на современном квадрупольном приборе ELAN 6000, составляет всего 10 мг/л, поэтому актуальность определения фтора в виде отрицательного иона остается в силе. Наличие сильной полиатомной помехи от иона H_3O^+ не позволяет практически использовать для анализа реальных проб квадрупольные приборы в варианте регистрации положительных ионов. В этом случае применимы только приборы с двойной фокусировкой [14]. Однако чувствительность определения фтора по иону F^- резко ограничена низкой эффективностью его ионизации (при температуре 7500 К расчетная эффективность ионизации фтора составляет, по разным оценкам, $9 \cdot 10^{-4} \%$ [14] и $1,4 \cdot 10^{-3} \%$ [15]). Например, в работе [14] при использовании спектрометра ELEMENT для фтора была достигнута чувствительность только 6 (имп/с)/(мг/л), в то время как для натрия (ближайший по атомной массе определяемый элемент, имеющий при 7500 К эффективность ионизации ~ 100%) она составляла $1,2 \cdot 10^7$ (имп/с)/(мг/л). Поэтому сейчас рассматривается возможность косвенного метода определения фтора с использованием приборов ICP-MS. Например, в [16] предложен вариант выделения примесей фтора из воды методом ионной хроматографии в виде иона AlF_2^+ , ввода его с элюэтом (HNO_3) в квадрупольный прибор ICP-MS и детектирования по Al^+ . При этом был достигнут предел обнаружения по фтору 0,1 нг/г.

Недавно стало известно о возобновлении в вышеуказанном университете штата Индиана

исследований отрицательных ионов индуктивно-связанной плазмы в условиях времяпролетной масс-спектрометрии [17]. Журнальных публикаций о результатах этих исследований пока нет.

В заключение авторы выражают благодарность профессору G.M.Hieftje из университета штата Индиана (США, Блумингтон) за предоставление полезной информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Douglas D.J. Mass spectrometric sampling of inductively coupled plasmas: progress and recent results / D.J.Douglas, G. Rosenblatt, E.S.K. Quan et al. // ICP Inf. Newslett. 1983. V.9, № 6. P.444-449.
2. Douglas D.J. Inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS) / D.J.Douglas, R.S.Houk // Progr. Analyt. At. Spectrosc. 1985. V.8. P.1-18.
3. Fulford J.E. Negative ions in inductively coupled plasma mass spectrometry / J.E.Fulford, E.S.K.Quan // ICP Inf. Newslett. 1987. V.13, № 4. P.221.
4. Fulford J.E. Negative ions in inductively coupled plasma mass spectrometry / J.E.Fulford, E.S.K.Quan // Appl. Spectrosc. 1988. V.42, № 3. P.425-428.
5. Chtaib M. Negative-ion mode in inductively coupled plasma mass spectrometry / M.Chtaib, J.-P.Schmit // J. Anal. At. Spectrom. 1988. V.3, № 2. P.315-318.
6. Chisum M.E. Applications of negative ion analyses on the ELAN 250 ICP-MS // Atom. Spectrosc. 1991. V.12, №5. P.155-159.
7. Chisum M.E. Applications of negative ion analyses on the ELAN 250 ICP/MS // ICP Inf. Newslett. 1992. V.17, №10. P.642.
8. Wilson D.A. Analytical characteristics of an inductively coupled plasma-mass spectrometer / D.A.Wilson, G.H.Vickers, G.M.Hieftje // Spectrochim. Acta. Part B. 1987. V.42, № 1/2. P.29-38.
9. Vickers G.H. Detection of negative ions by inductively coupled plasma mass spectrometry / G.H.Vickers, D.A.Wilson, G.M.Hieftje // Anal. Chem. 1988. V.60, №17. P.1808-1812.
10. Olivares J.A. Kinetic energy distributions of positive ions in an inductively coupled plasma mass spectrometer / J.A.Olivares, R.S.Houk // Appl. Spectrosc. 1985. V.39. P.1070.
11. Hieftje G.M. Developments in plasma source/mass spectrometry / G.M.Hieftje, G.H.Vickers // Anal. Chim. Acta. 1989. V.216. P.1-24.
12. Niu H. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry / H.Niu, R.S.Houk // Spectrochim. Acta. Part B. 1996. V.51, № 8. P.779-815.
13. Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в индуктивно связанной плазме / А.А.Пупышев, А.К.Луцак, В.Н.Музгин // Ж. аналит. химии. 1998. Т.53, №7. С.713-724.
14. Fluorine detection using high resolution ICP-MS. ELEMENT flash report 104. Finnigan Mat, Germany. 1998. 2 p.
15. Пупышев А.А. Расширение возможностей термодинамического моделирования термохимических процессов в плазме индуктивно связанного разряда / А.А.Пупышев, А.К.Луцак // Ж. аналит. химии. 2002. Т.57, № 8. С.803-812.
16. Bayon M.M. Indirect determination of fluoride traces in natural waters by ion chromatography and ICP-MS detection. Application note 5968-8232E. Agilent Technologies, Japan. 2000. 4 p.
17. McClenathan D.M. Detecting negative ions by inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry / D.M.McClenathan, S.J.Ray, A.M.Leach // Indiana university laboratory for spectrochemistry. <http://www.indiana.edu/~gmhlab/research/plasma/abstracts/niicpms.html>

* * * * *

MASS SPECTROMETRY OF NEGATIVE IONS OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

V.T.Surikov, A.A.Pupyshev

Features, possibilities, state and outlook of mass spectrometry of negative ions of inductively coupled plasma are considered.
